

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/026035 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/10, 4/86

[DE/DE]; Stockwald 1, 78089 Unterkirnach (DE). **TOTH, Gabor** [DE/DE]; Pirolweg 18, 89257 Illertissen-Jedesheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10328

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. September 2002 (14.09.2002)

(74) **Anwalt: BEYER, Andreas**; Wuesthoff & Wuesthoff, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 45 875.4 18. September 2001 (18.09.2001) DE

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BALLARD POWER SYSTEMS INC.** [CA/CA]; 9000 Glenlyon Parkway, Burnaby BC, V5J 5J9 (CA).

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

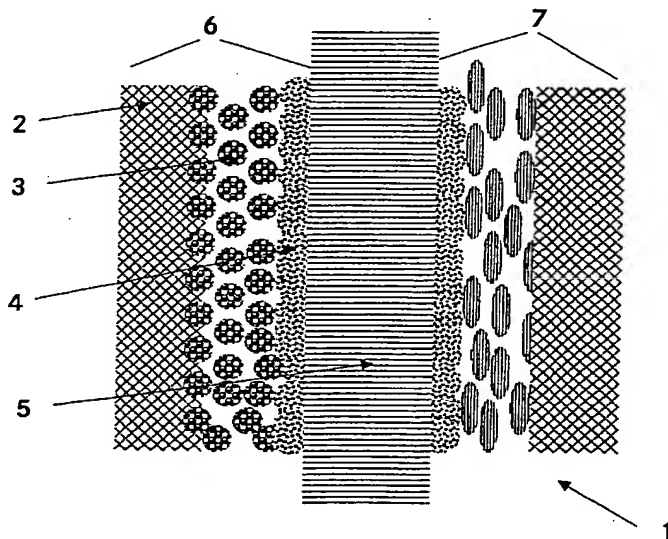
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BIEGERT, Hubertus**

Recherchenberichts: 4. Dezember 2003

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY FOR A SELF-HUMIDIFYING FUEL CELL

(54) Bezeichnung: MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT FÜR EINE SELBSTBEFEUCHTENDE BRENNSTOFFZELLE



(57) Abstract: The invention relates to a membrane-electrode assembly for a self-humidifying fuel cell. The electrodes of the inventive MEA consist of a catalyst layer that is applied to the membrane side, a microporous electrode layer that borders said catalyst layer and a macroporous electrode layer immediately adjacent to said microporous layer. The latter comprises platelet-shaped graphite on the cathode side and on the anode side carbon black particles with a rough surface and the capacity to store water. As a result of the construction and the morphology of the respective electrode, the co-operation between the two electrodes of the MEA composite and their adaptation to one another, a mass flow is formed from the cathode to the anode, said flow favouring the back-diffusion of the reaction water through the electrolyte, thus guaranteeing sufficient humidification of the electrolyte.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/026035 A3

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für eine selbstbefeuchtende Brennstoffzelle. Die Elektroden der erfindungsgemassen MEA bestehen aus einer membranseitig aufgetragenen Katalysatorschicht, einer daran angrenzenden mikroporösen und einer darauffolgend angeordneten makroporösen Elektrodenschicht, wobei die mikroporöse Elektrodenschicht auf der Kathodenseite plättchenförmigen Graphit und anodenseitig Russpartikel mit rauher Oberfläche und der Fähigkeit zur Wassereinlagerung aufweist. Aufgrund des Aufbaus und der Morphologie der jeweiligen Elektrode, des Zusammenspiels der beiden Elektroden im MEA-Verbund und der Abstimmung aufeinander bildet sich ein Massestrom von der Kathode zur Anode aus, der die Rückdiffusion des Reaktionswassers durch den Elektrolyten begünstigt und somit eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten gewährleistet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 H01M8/10 H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 869 201 A (MARCHETTI GEORGE A) 9 February 1999 (1999-02-09) the whole document	1-8
A	EP 1 045 467 A (GEN MOTORS CORP) 18 October 2000 (2000-10-18) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2003

Date of mailing of the international search report

13/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10328

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5869201	A	09-02-1999	AU 1742597 A	17-07-1997
			WO 9723920 A1	03-07-1997
			US 5716664 A	10-02-1998
			US 5869202 A	09-02-1999
			US 5885729 A	23-03-1999
<hr/>				
EP 1045467	A	18-10-2000	US 6277513 B1	21-08-2001
			DE 60004594 D1	25-09-2003
			EP 1045467 A1	18-10-2000
			JP 2000311694 A	07-11-2000
<hr/>				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10328

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/10 H01M4/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 869 201 A (MARCHETTI GEORGE A) 9. Februar 1999 (1999-02-09) das ganze Dokument	1-8
A	EP 1 045 467 A (GEN MOTORS CORP) 18. Oktober 2000 (2000-10-18) das ganze Dokument	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10328

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5869201 A	09-02-1999	AU 1742597 A	17-07-1997
		WO 9723920 A1	03-07-1997
		US 5716664 A	10-02-1998
		US 5869202 A	09-02-1999
		US 5885729 A	23-03-1999
EP 1045467 A	18-10-2000	US 6277513 B1	21-08-2001
		DE 60004594 D1	25-09-2003
		EP 1045467 A1	18-10-2000
		JP 2000311694 A	07-11-2000

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/026035 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10328  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. September 2002 (14.09.2002)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
101 45 875.4 18. September 2001 (18.09.2001) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse  
225, 70567 Stuttgart (DE).

[DE/DE]; Stockwald 1, 78089 Unterkirnach (DE). **TOTH, Gabor** [DE/DE]; Pirolweg 18, 89257 Illertissen-Jedesheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

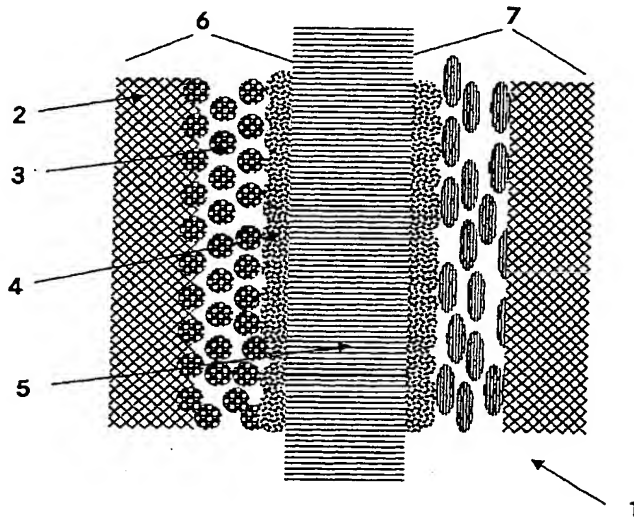
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIEGERT, Hubertus

(54) Title: MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY FOR A SELF-HUMIDIFYING FUEL CELL

(54) Bezeichnung: MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT FÜR EINE SELBSTBEFEUCHTENDE BRENNSTOFFZELLE



(57) Abstract: The invention relates to a membrane-electrode assembly for a self-humidifying fuel cell. The electrodes of the inventive MEA consist of a catalyst layer that is applied to the membrane side, a microporous electrode layer that borders said catalyst layer and a macroporous electrode layer immediately adjacent to said microporous layer. The latter comprises platelet-shaped graphite on the cathode side and on the anode side carbon black particles with a rough surface and the capacity to store water. As a result of the construction and the morphology of the respective electrode, the co-operation between the two electrodes of the MEA composite and their adaptation to one another, a mass flow is formed from the cathode to the anode, said flow favouring the back-diffusion of the reaction water through the electrolyte, thus guaranteeing sufficient humidification of the electrolyte.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/026035 A2

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für eine selbstbefeuchtende Brennstoffzelle. Die Elektroden der erfindungsgemassen MEA bestehen aus einer membranseitig aufgebrachten Katalysatorschicht, einer daran angrenzenden mikroporösen und einer darauffolgend angeordneten makroporösen Elektrodenschicht, wobei die mikroporöse Elektrodenschicht auf der Kathodenseite plättchenförmigen Graphit und anodenseitig Russpartikel mit rauher Oberfläche und der Fähigkeit zur Wassereinlagerung aufweist. Aufgrund des Aufbaus und der Morphologie der jeweiligen Elektrode, des Zusammenspiels der beiden Elektroden im MEA-Verbund und der Abstimmung aufeinander bildet sich ein Massestrom von der Kathode zur Anode aus, der die Rückdiffusion des Reaktionswassers durch den Elektrolyten begünstigt und somit eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten gewährleistet.



Membran-Elektroden-Einheit für eine selbstbefeuchtende Brennstoffzelle

Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) für eine selbstbefeuchtende Brennstoffzelle.

Aus DE 199 21 007 C1 ist zur Befeuchtung einer Membran eine Brennstoffzelle mit Membran-Elektroden-Einheiten und in den Bipolarplatten integrierten Gaskanälen bekannt, indem ein Teil des im Brennstoffzellenbetrieb anfallenden Produktwassers durch Kapillarkräfte zum Gaseingang zurückgeleitet wird. Zum Flüssigkeitstransport können dabei sowohl der Kanalboden als auch die Kanalwände mit einer Kapillarschicht versehen werden.

Aus DE 197 09 199 A1 ist eine Gasdiffusionselektrode mit verringertem Diffusionsvermögen für Wasser und ein Verfahren zum Betreiben einer PEM-Brennstoffzelle ohne Zuführung von Membranbefeuchtungswasser bekannt. Dies wird erreicht durch eine Modifikation der Gasdiffusionselektroden durch Verpressen bei hohen Drücken von 200 bis 4000 bar, durch Abdichten des Elektrodenmaterials gegen Wasserverluste durch Füllmaterial oder dem Anbringen einer weiteren Schicht an der Oberfläche der Elektrode.

Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen benötigen für den Protonenleitmechanismus stets eine gute Durchfeuchtung des Elektrolyten. Ohne ausreichende Befeuchtung sinkt die Leistung der Brennstoffzelle. Im ungünstigsten Fall kann das Austrocknen des Elektrolyten zum Absturz der Brennstoffzelle führen.

Aus diesem Grund werden Brennstoffzellensysteme, die eine sehr hohe Leistungsdichte aufweisen sollen, mit zusätzlichen, externen Gasbefeuchtern aufgebaut. Da Brennstoffzellen ebenfalls aus

Gründen der Leistungssteigerung idealerweise bei Temperaturen von mindestens 70°C, besser bei Temperaturen von größer als 80°C betrieben werden, arbeiten diese Systeme in der Regel bei einem Betriebsdruck von mindestens 2,5 bar, um ein übermäßiges Austrocknen der Brennstoffzelle zu verhindern.

Andererseits würde ein Brennstoffzellensystem, welches ohne zusätzliche, externe Befeuchtung auskäme eine wesentliche Systemvereinfachung darstellen. Auch eine Reduzierung des Arbeitsdruckes würde das System einfacher machen und den Systemwirkungsgrad steigern.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Membran-Elektroden-Einheit zur Verfügung zu stellen, die in der Lage ist, bei diesen Betriebsbedingungen eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten ohne externe Befeuchtung zu gewährleisten, ohne die Versorgung der Reaktionsschichten mit den Gasen zu behindern.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Vorteilhafterweise kann sich aufgrund des Aufbaus und der Morphologie der jeweiligen Elektrode, aufgrund des Zusammenspiels der beiden Elektroden im MEA-Verbund und der Abstimmung aufeinander ein Massestrom von der Kathode zur Anode ausbilden, der die Rückdiffusion des Reaktionswassers durch den Elektrolyten begünstigt und somit eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten gewährleistet. Als ein weiterer Vorteil lassen sich Brennstoffzellensysteme, die die erfindungsgemäße MEA enthalten, bei reduziertem Arbeitsdruck betreiben, wodurch das System baulich deutlich vereinfacht und der Wirkungsgrad gesteigert werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1 beispielhaft eine schematische Darstellung eines MEA-Aufbaus
- Fig. 2 als ein Beispiel einen Vergleich von zwei Strom-Spannungskennlinien einer erfindungsgemäßen MEA mit einer Referenz-MEA
- Fig. 3 den Einfluß des Anodenbelegungsgrades auf die Leistungsfähigkeit einer erfindungsgemäßen MEA
- Fig. 4 eine REM-Aufnahme eines auf der Anodenseite der erfindungsgemäßen MEA als eine mögliche Variante verwendeten Rußes
- Fig. 5 eine REM-Aufnahme eines auf der Kathodenseite der erfindungsgemäßen MEA als eine mögliche Variante verwendeten Graphits
- Fig. 6 eine REM-Aufnahme einer erfindungsgemäßen MEA mit plättchenförmigem Graphit auf der Kathodenseite
- Fig. 7 eine schematische Darstellung des Achsenverhältnisses eines plättchenförmigen Graphitpartikels

Damit Brennstoffzellen bei niedrigen Betriebsdrücken und Temperaturen von mindestens 70°C effizient betrieben werden können, kann das für den Protonenleitmechanismus erforderliche Wasser nur aus der Kathodenreaktion bereitgestellt werden. Bei herkömmlichen Brennstoffzellen können die Gasströme innerhalb der Zelle jedoch mehr Wasser aufnehmen und austragen, als durch die Kathodenreaktion entsteht. Dies führt im Endeffekt zu einer negativen Wasserbilanz der Brennstoffzelle. Zur Lösung dieses Problems wird erfindungsgemäß eine Membran-Elektroden-Einheit mit selbstbefeuchtenden Eigenschaften zur Verfügung gestellt. Selbstbefeuchtend heißt, Wasser, das die Zelle durch den Kathodenabgasstrom oder die Anode durch den Reaktandengasstrom verläßt, muß ausgeglichen werden durch Wasser, welches elektroche-

misch an der Kathode produziert und innerhalb der Zelle gehalten wird, um eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten zu gewährleisten.

Es wird vorgeschlagen das durch die Kathodenreaktion entstehende Wasser durch einen geeigneten Aufbau der Brennstoffzellenelektroden, durch die strukturellen Merkmale der einzelnen Schichten, insbesondere auch der mikroporösen Schichten, und durch die Abstimmung von Anode und Kathode bezüglich der mikroporösen Schicht aufeinander in der MEA so umzuleiten, daß es im wesentlichen zur Befeuchtung des Elektrolyten bereitsteht, ohne gleichzeitig die Versorgung der Elektroden mit den Reaktionsgasen zu behindern. Hierzu werden Anode und Kathode so ausgebildet, daß das kathodenseitig entstehende Reaktionswasser zu einem ausreichend hohen Anteil nicht über den Kathodenraum abtransportiert wird, sondern besonders vorteilhaft durch Rückdiffusion zurück in den Elektrolyten gelangt.

Wie in Fig. 1 dargestellt, umfaßt die erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit 1 für eine Brennstoffzelle eine Anoden- 6, eine Kathodenelektrode 7 und eine dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran 5, wobei die Elektroden 6,7 aus einer membranseitig aufgebrauchten Katalysatorschicht 4, einer daran angrenzenden mikroporösen 3 und einer darauffolgend angeordneten makroporösen Elektrodenschicht 2 bestehen, wobei die mikroporöse Elektrodenschicht (3) auf der Kathodenseite plättchenförmigen Graphit und anodenseitig Rußpartikel mit rauher Oberfläche und der Fähigkeit zur Wassereinlagerung aufweist und wobei der Belegungsgrad an Kohlenstoff auf der Kathodenseite einen Bereich zwischen etwa 0,5 und 6 mg/cm<sup>2</sup> und auf der Anodenseite einen Bereich zwischen etwa 0,2 und 4 mg/cm<sup>2</sup> umfaßt. Der Belegungsgrad an Kohlenstoff kann auf der Anodenseite kleiner sein als auf der Kathodenseite. Der Belegungsgrad der mikroporösen Schicht 3 hängt stark vom verwendeten Kohlenstoff ab. Die Angabe zum Belegungsgrad entspricht einem Flächengewicht.

Die makroporöse Schicht 2 oder Lage dient zum einen als Abstandshalter über der Gasverteilungsstruktur, auch als Flowfield oder Bipolarplatte bekannt, zum anderen im wesentlichen zur Verteilung der Reaktionsgase. In der schematischen Zeichnung ist die Bipolarplatte nicht eingezeichnet. Die Versorgung der Reaktionsschichten 4 mit den Gasen, bevorzugt  $H_2$  und  $O_2$  oder Luft, erfolgt über den Konzentrationsausgleich im Elektroden- und Flowfeldraum.

Im Zusammenspiel zwischen Kathode 7 und Anode 6 innerhalb der MEA 1 bildet sich ein Massestrom von der Kathode zur Anode aus, der eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten 5 gewährleistet.

Die Kathode 7 wird daher als Dampfdiffusionssperre ausgebildet, ohne den Antransport der Luft bzw. des Sauerstoffs zu behindern. Erreicht wird dies durch morphologische Maßnahmen in der mikroporösen Gasverteilungslage 3 und durch deren Zusammensetzung. Das Wasserrückhaltevermögen wird durch die Reduzierung von Stoffaustauschprozessen unterstützt. Insbesondere wirkt hier die mikroporöse Kathodenschicht 3 als Wasserdampf-Diffusionssperre. Zu diesem Zweck ist die Kathode 7 derart ausgebildet, daß das entstehende Reaktionswasser nicht oder nur zu einem geringen Anteil durch Kapillarkräfte in der über der bevorzugt hydrophoben Reaktionsschicht 4 liegenden mikroporösen Schicht 3 fixiert werden kann. Verglichen mit der Anodenseite weist die mikroporöse Elektrodenschicht 3 keine oder nur eine sehr geringe Wassereinlagerung auf. Die Weglänge, die das Wasser bis zum Eintritt in den freien Flowfield-Gasstrom zurücklegt, kann zum einen durch die Erhöhung der Belegung, zum anderen durch morphologische Maßnahmen an dem die Schicht 3 bildenden Werkstoff selbst erhöht werden. Der Stoffaustausch im Grenzbereich zwischen freiem Gasstrom und mikroporöser Schicht 3 wird durch die Reduzierung der Mikroturbulenzen gesenkt. Die Hydrophobierung dieser Schicht und das Verhältnis von Fein- zu Grobanteil innerhalb der Korngrößenverteilung in dieser Lage muß so gewählt werden, daß die Versorgung der Katalysator-

schicht 4 mit Sauerstoff nicht verhindert wird. Ist der Feinanteil zu hoch, setzen sich die Gaskanäle zu.

Die Kathode 7 wird aus einer makroporösen Trägerschicht 2, die ein Papier, Vlies oder ähnliches aus Kohlenstoff enthält, z.B. das Kohlepapier TGP H090 der Fa. Toray, aufgebaut, die mit einer mikroporösen, bevorzugt texturierten Kohlenstoffschicht 3 versehen ist. Die Kohlenstoffpartikel der mikroporösen Schicht 3 sollten so beschaffen sein, daß sie kein oder nur sehr wenig Wasser einlagern können und eine BET-Oberfläche von ungefähr 60 bis 100 m<sup>2</sup>/g bzw. eine Partikelgröße von etwa 20 bis 100 nm aufweisen. Dies kann durch eine Granulierung des Kohlenstoffs mit geeigneten Additiven erfolgen. Bevorzugt wird jedoch graphitischer Kohlenstoff verwendet. Die mittlere Korngröße (D50-Wert) liegt hierbei etwa zwischen 0,5 und 10 µm, bevorzugt etwa zwischen 2 und 6 µm. Die BET-Oberfläche ist in einem Bereich von etwa 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt bei etwa 20 m<sup>2</sup>/g angesiedelt. Durch eine plattenförmige Ausbildung des Kohlenstoffs kann eine Texturierung, d.h. eine im wesentlichen horizontale Anordnung der Graphit-Agglomerate, welche sich aus einzelnen plättchenförmigen Primärpartikel zusammensetzen, erreicht werden. Die mikroporöse Elektrodenschicht 3 weist daher auf der Kathodenseite plättchenförmigen Graphit auf, wobei das Achsenverhältnis, wie in Fig. 7 dargestellt, des plättchenförmigen Graphits zwischen 3 und 12 liegt, bevorzugt zwischen 3 und 6. Die Graphitplättchen weisen zudem eine glatte Oberfläche auf, die die Mikroverwirbelungen, d.h. das Ausbilden einer turbulenten Strömung, die den Stoffaustausch senkrecht zum Gasstrom begünstigen würde, reduziert und somit den Stoffaustausch, d.h. die Aufnahme von Wasser in der Schicht verschlechtert. Das Wasserrückhaltevermögen wird daher durch die Reduzierung von Stoffaustauschprozessen unterstützt. Die Texturierung wirkt sich zusätzlich auf die Weglänge des Wassers von der Reaktionsfront bis in den freien Kathoden(Ab)Gasstrom aus. Die Anordnung der plättchenförmigen Graphites geschieht weitgehend parallel zur Membran 5.

Die mikroporöse Elektrodenschicht 3 der Kathode 7 kann außerdem

hydrophobiert sein, wobei ein fluoriertes Polymer, bevorzugt PTFE, Verwendung findet. Der Gehalt an PTFE in der Schicht liegt etwa zwischen 0 und 20 Gewichts-%, bevorzugt etwa zwischen 5 und 15 Gewichts-%, besonders bevorzugt etwa bei 11 Gewichts-%. Die makroporöse Elektrodenschicht 2 ist bevorzugt nicht hydrophobiert.

Als Polymermaterial für die Anode 6 und die Kathode 7 können Polymerelektrolyte 5 auf Basis von Nafion der Fa. DuPont, aber auch Membranen auf Basis mindestens eines perfluorsulfonsäurehaltigen Polymers, eines fluorierten sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, eines Polymers auf Basis von Polysulfonen bzw. Polysulfon-Modifikationen, z.B. PES oder PSU, eines Polymers auf Basis von aromatischen Polyetherketonen, z.B. PEEK, PEK oder PEEKK, eines Polymers auf Basis von Trifluorstyrol, wie dies z.B. in WO 97/25369 der Fa. Ballard beschrieben ist, oder auf Basis einer Kompositmembran, wie dies als Beispiel in einer älteren, nicht veröffentlichten Schrift DE19943244 der Fa. DaimlerChrysler, in WO 97/25369 oder WO/06337 der Fa. Gore/DuPont de Nemours ausgeführt ist, Einsatz finden.

Die Anode 6 ist so gestaltet, daß sie die Rückdiffusion des Reaktionswassers durch den Elektrolyten 5 begünstigt. Die Versorgung der Anodenreaktionsfront mit Wasserstoff wird dadurch nicht behindert. Die dazu passende Anode 6 muß daher so ausgebildet sein, daß sie ein angemessenes Wasseraufnahmevermögen zeigt, und daß die freie Weglänge, die das Wasser bis zum Eintritt in den Wasserstoff-Gasstrom hat, so gewählt ist, daß die Anode nicht geflutet wird. Durch die Wasseraufnahme entsteht ein Wasser-Konzentrationsgefälle, welches den Elektrolyten 5 leicht entwässert, und so einen Stoffstrom von der Kathode 7 zur Anode auslöst. Erreicht wird dies durch Kombination geeigneter Werkstoffe. Die morphologischen Eigenschaften und die Belegung der mikroporösen Schicht 3 sind auch hier entscheidend. Der Stoffaustausch innerhalb der Brennstoffzelle erfolgt generell über zwei Mechanismen: An- und Abtransport des Wassers erfolgt zum einen mit dem parallel zur Elektrodenoberfläche ver-

laufenden Gasstrom, zum anderen durch den senkrecht dazu ausgerichteten Konzentrationsausgleich durch die Diffusion des Wassers durch die porösen Schichten zur oder aus der Reaktionszone. Da die Gasströme gerade mit Blick auf ein niedriges Druckniveau im Flowfield in der Regel eher laminar sind, ist hier der Stoffaustausch in senkrecht zum Strom laufender Richtung eher schlecht. Dies ändert sich im Bereich der porösen Schichten. Hier werden Mikroverwirbelungen erzeugt, die den Stoffaustausch, und damit die Abgabe bzw. Aufnahme von Wasser begünstigen.

Die mikroporöse Elektrodenschicht 3 der Anode 6 setzt sich aus Kohlenstoffagglomeraten zusammen, die verschiedene strukturelle Ebenen haben. Der Ruß besteht aus sehr kleinen annähernd kugelförmigen Primärpartikeln mit einer definierten Porosität, die Haufenwerke bilden, aus welchen sich die Agglomerate zusammensetzen. Es bildet sich eine mikroskopische und eine makroskopische kapillare Struktur aus, die in der Lage ist, durch Kapillarkondensation Wasser in sich einzulagern und dieses in gewissen Grenzen über Kapillarkräfte auch zu halten. Durch Hydrophobierung dieser Schicht kann die Einlagerung noch beeinflusst werden. Angrenzende Schichten oder Bereiche können so be- oder entfeuchtet werden.

Die mikroporöse Elektrodenschicht 3 der Anode 6 kann zusätzlich hydrophobiert sein, wobei ein fluoriertes Polymer, bevorzugt PTFE, Verwendung findet. Die makroporöse Elektrodenschicht 2 ist bevorzugt nicht hydrophobiert. Der Gehalt an PTFE in der Schicht liegt etwa zwischen 0 und 20 Gewichts-%, bevorzugt etwa zwischen 5 und 15 Gewichts-%, besonders bevorzugt etwa bei 11 Gewichts-%. Die Anode ist als Entwässerungsschicht ausgebildet.

Die Herstellung der MEA erfolgt beispielsweise durch Verfahren, wie sie in den noch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE 10052224 oder DE 10052190 beschrieben sind, oder nach einem anderen im Stand der Technik üblichen und für die Herstellung der MEA geeigneten Verfahren. Um die Elektroden 6,7 mit der Polymerelektrolytmembran zu einer Membranelektrodeneinheit 1



zusammenzufügen, wird ein Druck im Bereich von etwa 300 bis 350 N/cm<sup>2</sup> angewandt. Hierbei wird das Material nicht verdichtet.

In Fig. 2 ist beispielhaft der Vergleich von zwei Strom-Spannungskennlinien einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit und einer Referenz-MEA gezeigt. Beide MEA's weisen als Schicht 2 anoden- wie kathodenseitig ein Kohlepapier der Fa. Toray TGP H090 auf, als Katalysatormaterial wird Platin verwendet, der Katalysatorbelegungsgrad beträgt etwa 4 mg/cm<sup>2</sup>; als Membranmaterial wurde eine Nafion-Membran 112 der Fa. DuPont de Nemours eingesetzt. Die erfindungsgemäße MEA weist als Schicht 3 kathodenseitig graphitischen, plättchenförmigen Kohlenstoff, z.B. das Produkt Timrex KS6 der Fa. Timcal, auf mit einem Belegungsgrad zwischen etwa 1,5 und 3 mg/cm<sup>2</sup> und einer mittleren Korngröße im Bereich von etwa 3 bis 4 µm, die Referenz-MEA kathodenseitig Rußpartikel (z.B. Acetylen Black C50 der Fa. Chevron) mit einem Belegungsgrad zwischen etwa 0,9 und 2 mg/cm<sup>2</sup>. Die Gegenelektrode (hier: Anode) für die erfindungsgemäße MEA entspricht dem Aufbau der Anode der Referenz-MEA. Die Anode enthält in der mikroporösen Schicht 3 Rußpartikel (z.B. Acetylen Black C50 der Fa. Chevron) mit einem Belegungsgrad zwischen 0,4 und 4 mg/cm<sup>2</sup>. Die mikroporöse Schicht 3 kathoden- wie anodenseitig weist einen PTFE-Gehalt von ca. 11 Gewichts-% auf. Die Messung dieser MEA's wurde in einer Wasserstoff/Luft betriebenen Brennstoffzelle durchgeführt, wobei der stöchiometrische Anteil an H<sub>2</sub>/Luft 1,2/1,5 und die Zelltemperatur ca. 73°C betragen. Der Druck anoden- wie kathodenseitig beträgt in diesem Beispiel 1,5 bar absolut. Die erfindungsgemäße MEA zeigt im Niederdruckbereich eine verbesserte Leistungsfähigkeit gegenüber der Referenz-MEA.

In Fig. 3 ist der Einfluß des Anodenbelegungsgrades auf die Leistungsfähigkeit einer erfindungsgemäßen MEA dargestellt. Der Anodenbelegungsgrad (im wesentlichen das Flächengewicht der mikroporösen Elektrodenschicht 3 aus Rußpartikeln) steigt von Probe 1 bis Probe 3 im Wert an. Der Kathodenbelegungsgrad (im wesentlichen das Flächengewicht der mikroporösen Elektroden-

schicht 3 aus plättchenförmigem Graphit) wird konstant gehalten. Als Katalysatormaterial wird Platin verwendet, der Katalysator-Belegungsgrad beträgt etwa  $4 \text{ mg/cm}^2$ . Die Messung dieser MEA's wurde in einer Wasserstoff/Luft betriebenen Brennstoffzelle durchgeführt, wobei der stöchiometrische Anteil an  $\text{H}_2$ /Luft etwa 1,2/1,5 und die Zelltemperatur ca.  $70^\circ\text{C}$  betragen. Die Temperatur des Reformatgases  $\text{H}_2$  beträgt ca.  $65^\circ\text{C}$ . Der Druck anoden- wie kathodenseitig liegt in diesem Beispiel bei etwa 1,5 bar absolut.

Die mit R bezeichneten Kurven 1 bis 3 geben den Widerstandsverlauf der Proben während der Messung an, die mit einer einfachen Ziffer gekennzeichneten Kurven die Strom-Spannungskennlinie der jeweiligen Proben 1 bis 3.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, zeigt die Probe 1 einen Abfall der Spannung und einen starken Anstieg im Widerstand. Der Elektrolyt trocknet aus, die Probe ist somit zu niedrig belegt. Bei der Probe 2 lässt der Widerstandsverlauf auf einen ausgeglichenen Wasserhaushalt schließen, die Belegung der Probe 2 ist somit gut. Probe 3 lässt einen Spannungs- als auch Widerstandsabfall erkennen. Der Widerstandsverlauf zeigt deutlich, daß die Anode zu hoch belegt ist und daher geflutet wird.

Wie aus diesem Versuch deutlich wird, ist zum einen der Aufbau und die Morphologie der jeweiligen Elektrode, aber auch das Zusammenspiel der beiden Elektroden im MEA-Verbund und somit die Abstimmung aufeinander für die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle entscheidend, damit sich ein Massestrom von der Kathode zur Anode ausbilden kann, der die Rückdiffusion des Reaktionswassers durch den Elektrolyten begünstigt und somit eine ausreichende Befeuchtung des Elektrolyten gewährleistet.

Fig. 4 zeigt eine REM-Aufnahme von Rußpartikeln, der beispielsweise in der mikroporösen Schicht 3 auf der Anodenseite der erfindungsgemäßen MEA eingesetzt werden kann. Hier kann beispielsweise Ruß der Fa. Chevron, Acetylen Black C50, Anwendung finden. Die Dichte des Rußes liegt im Bereich von etwa  $0,09$  und  $0,11 \text{ g/cm}^3$ , die Partikelgröße bei etwa  $300 \text{ nm}$ .

Fig. 5 dagegen zeigt eine REM-Aufnahme eines plättchenförmigen Graphits, der in der mikroporösen Schicht 3 auf der Kathodenseite der erfindungsgemäßen MEA eingesetzt werden kann. Der beispielhaft gezeigte Graphit weist eine BET-Oberfläche von etwa  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , einen D50-Wert von etwa  $3,4 \text{ }\mu\text{m}$  bzw. einen D90-Wert von etwa  $6 \text{ }\mu\text{m}$  auf. Hier kann beispielsweise Graphit der Fa. Timcal, Timrex KS6, Anwendung finden.

Fig.6 stellt einen Ausschnitt aus einer erfindungsgemäßen MEA mit plättchenförmigem Graphit in der mikroporösen Schicht 3 auf der Kathodenseite, einer daran angrenzenden Katalysatorschicht 4 und dem darauffolgenden Elektrolyten 5 dar. Die makroporöse Elektrodenschicht 2 ist nicht dargestellt.

Patentansprüche

1. Membranelektrodeneinheit (1) für eine Brennstoffzelle, umfassend eine Anoden-(6), eine Kathodenelektrode (7) und eine dazwischen angeordnete Polymerelektrolytmembran (5),  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Elektroden (6,7) aus einer membranseitig aufgebrachtene Katalysatorschicht (4), einer daran angrenzenden mikroporösen (3) und einer darauffolgend angeordneten makroporösen (2) Elektrodenschicht bestehen, wobei die mikroporöse Elektrodenschicht (3) auf der Kathodenseite plättchenförmigen Graphit und anodenseitig Rußpartikel mit rauher Oberfläche und der Fähigkeit zur Wassereinlagerung aufweist, wobei der Belegungsgrad an Kohlenstoff auf der Kathodenseite einen Bereich zwischen etwa 0,5 und 6 mg/cm<sup>2</sup> und auf der Anodenseite einen Bereich zwischen etwa 0,2 und 4 mg/cm<sup>2</sup> umfaßt.

2. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß der Belegungsgrad an Kohlenstoff auf der Anodenseite kleiner ist als auf der Kathodenseite.

3. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das Achsenverhältnis des plättchenförmigen Graphits zwischen 3 und 12 liegt.

4. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Rußpartikel eine Dichte von etwa 0,05 bis etwa 0,2 g/cm<sup>3</sup> und eine Partikelgröße von etwa 200 bis 600 nm aufweisen.

5. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die mikroporöse Elektrodenschicht (3) auf der Kathodenseite  
keine oder nur eine geringe Fähigkeit zur Wassereinlagerung  
aufweist verglichen mit der Anodenseite.

6. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Anode (6) als Entwässerungsschicht ausgebildet ist.

7. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die mikroporöse Elektrodenschicht (3) anoden- wie kathoden-  
seitig hydrophobiert ist.

8. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Katalysatorschicht (4) hydrophobiert ist.

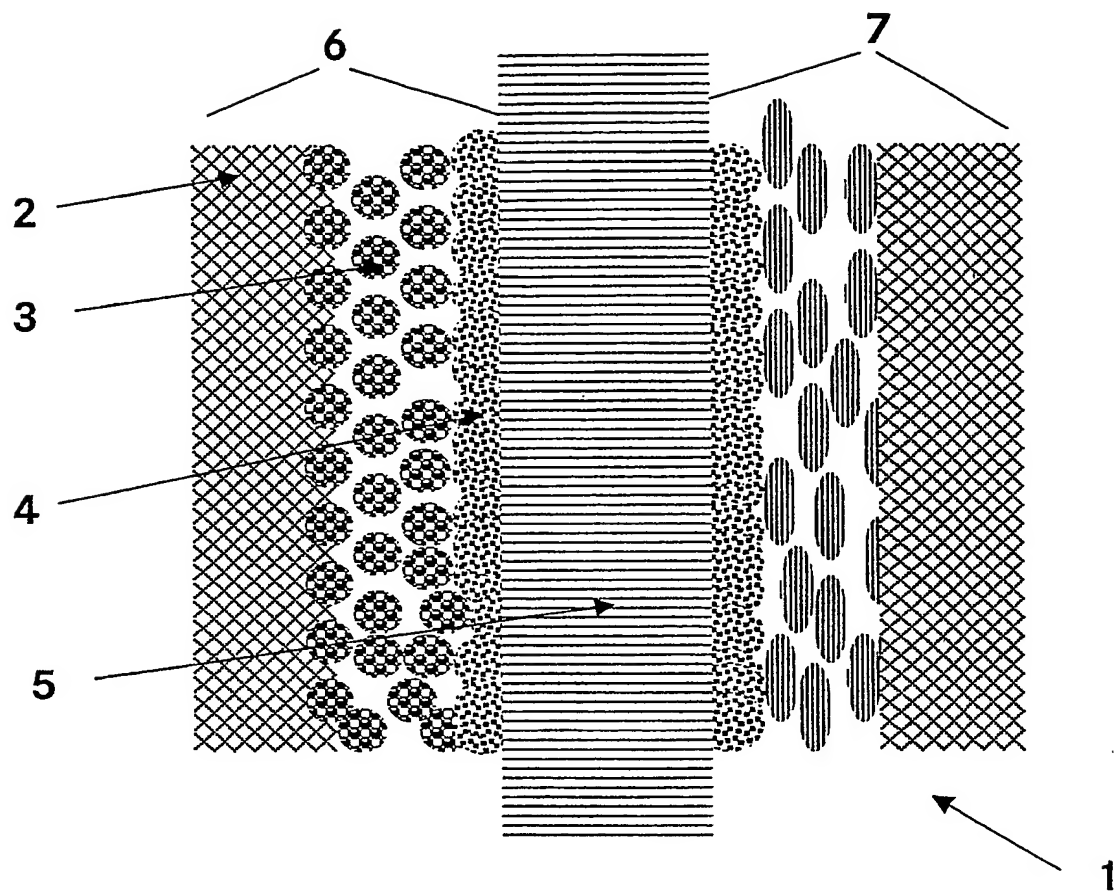


Fig.1

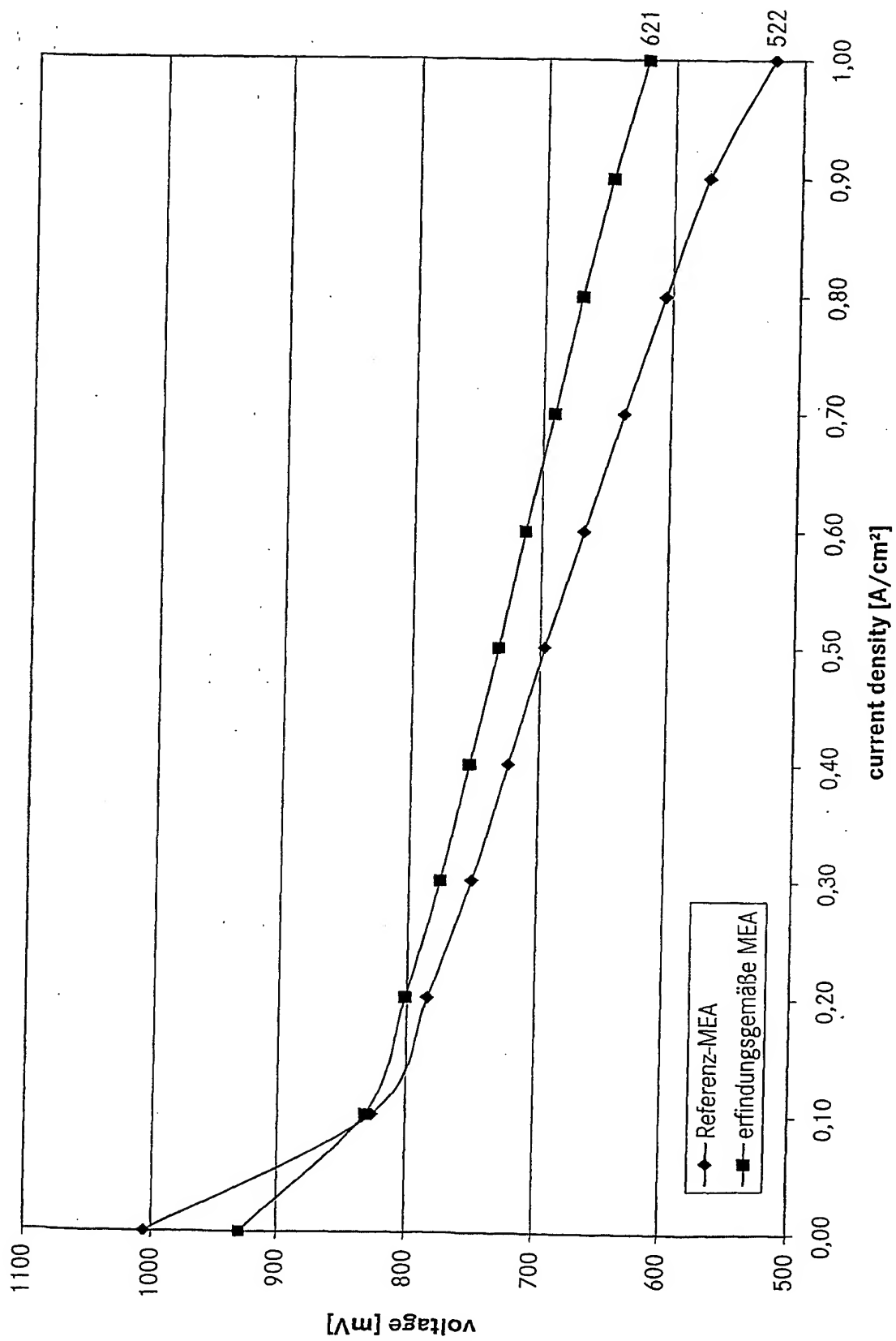


Fig. 2

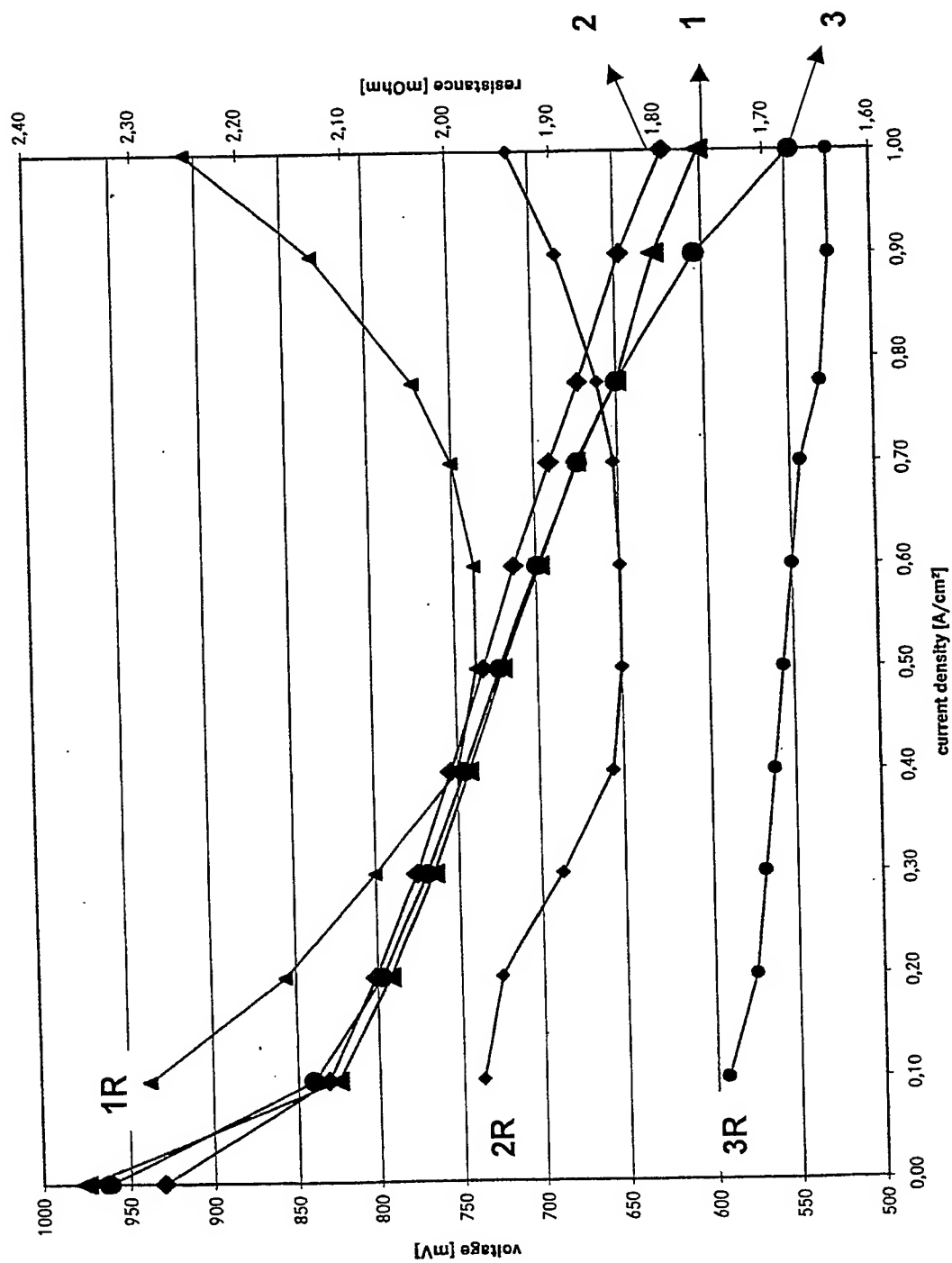


Fig. 3



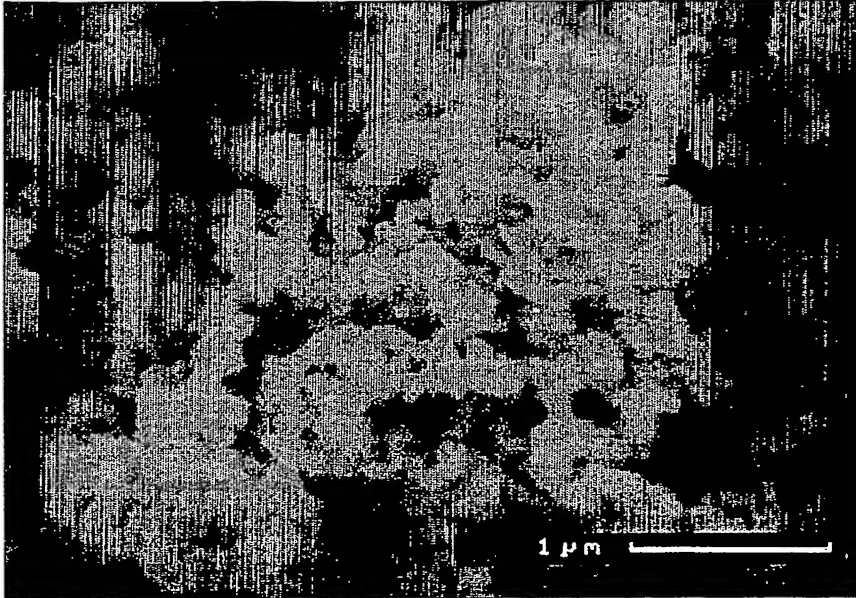


Fig. 4

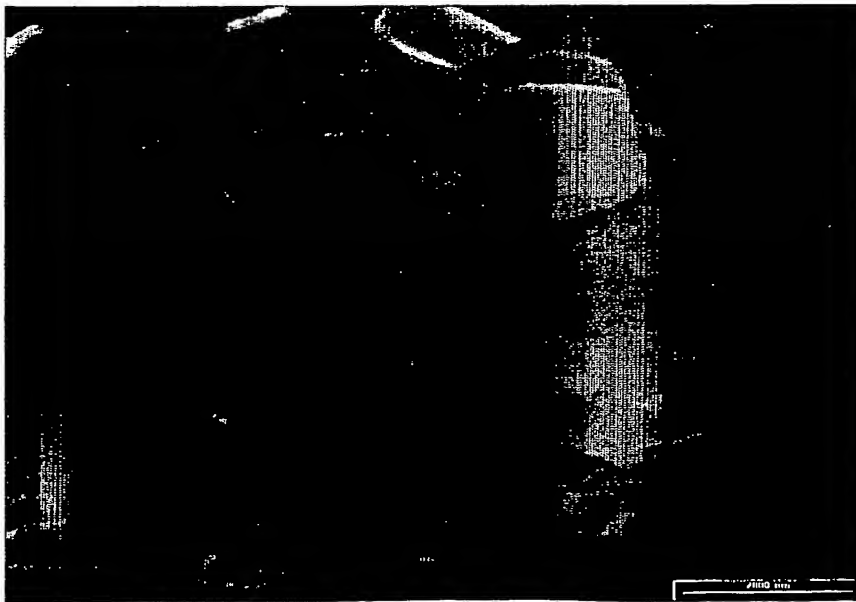


Fig. 5

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

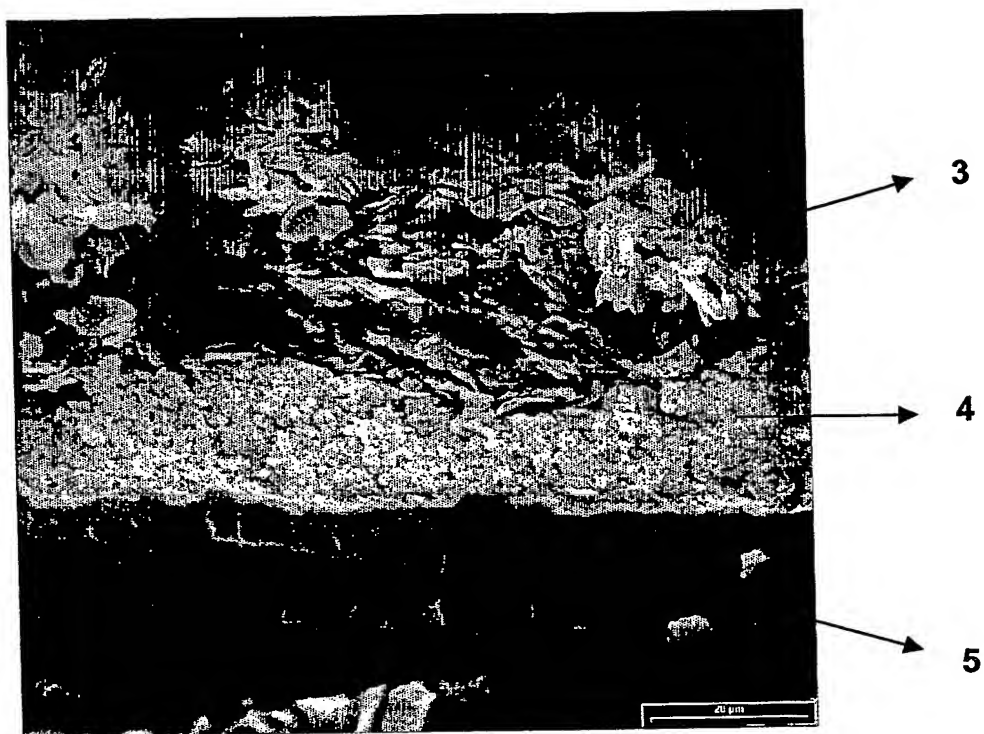


Fig. 6

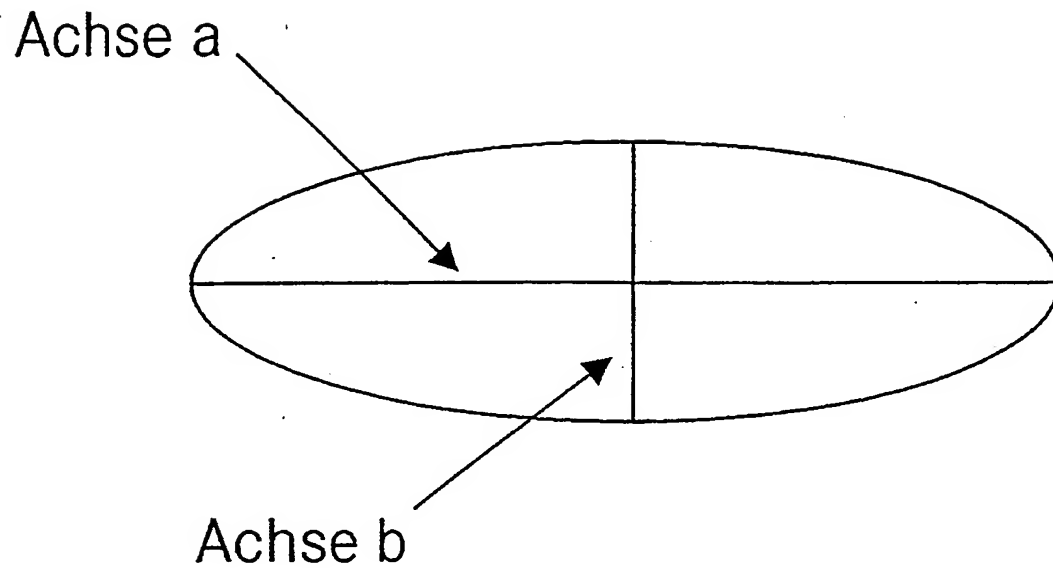


Fig. 7

